

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類7 H01G 9/025, 9/04	A1	(11) 国際公開番号 WO00/19468 (43) 国際公開日 2000年4月6日(06.04.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/05323 (22) 国際出願日 1999年9月29日(29.09.99) (30) 優先権データ 特願平10/276925 1998年9月30日(30.09.98) JP 特願平10/276926 1998年9月30日(30.09.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本ケミコン株式会社 (NIPPON CHEMI-CON CORPORATION)[JP/JP] 〒198-8501 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 奈良谷一徳(NARAYA, Kazunori)[JP/JP] 〒198-8501 東京都青梅市東青梅1丁目167番地の1 日本ケミコン株式会社内 Tokyo, (JP) (74) 代理人 弁理士 木内光春(KIUCHI, Mitsuharu) 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目1番17号 細川ビルディング404号 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54)Title: SOLID ELECTROLYTE CAPACITOR AND ITS MANUFACTURING METHOD (54)発明の名称 固体電解コンデンサとその製造方法 (57) Abstract A cathode foil is produced by forming a TiN film on an etched aluminum foil by cathode arc plasma deposition, and an anode foil is produced by forming a dielectric coating on an etched aluminum foil by a conventional chemical conversion. The anode foil, the cathode foil and a separator are wound together to form a capacitor element assembly, which is then impregnated with an EDT monomer and then with a butanol solution of 40% to 60% of ferric paratoluenesulfonate and heated at 20 to 180 °C for more than 30 minutes. Then, the capacitor element assembly is coated with resin and aged.		

(57)要約

陰極箔として、エッチングしたアルミニウム箔にTiN膜を陰極アークプラズマ蒸着法により形成したものを用い、陽極箔としては、エッチングしたアルミニウム箔の表面に、従来から用いられている方法で化成処理を施して誘電体皮膜を形成したものを用いる。この陽極箔を陰極箔及びセパレータと共に巻回してコンデンサ素子を形成し、EDTモノマーをコンデンサ素子に含浸し、さらに40～60%のパラトルエンスルホン酸第二鉄のブタノール溶液を含浸して、20～180℃、30分以上加熱する。その後、コンデンサ素子の表面を樹脂で被覆し、エージングを行う。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
HA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	CH	ガナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア(旧ユーゴスラヴィア共和国)	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	PL	ポーランド	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	PT	ポルトガル	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮				
DK	デンマーク	KR	韓国				

明 細 書

固体電解コンデンサとその製造方法

5 技術分野

本発明は固体電解コンデンサ及びその製造方法に係り、特に、等価直列抵抗（以下、ESRという）の低減を図り、コンデンサの小型化を可能とするために、容量出現率の向上を図るべく改良を施した固体電解コンデンサ及びその製造方法に関する。

10

背景技術

タンタルあるいはアルミニウム等のような弁作用を有する金属を利用した電解コンデンサは、陽極側対向電極としての弁作用金属を焼結体あるいはエッチング箔等の形状にして誘電体を拡面化することにより、小型で大きな容量を得ることができることから、広く一般に用いられている。特に、電解質に固体電解質を用いた固体電解コンデンサは、小型、大容量、低等価直列抵抗であることに加えて、チップ化しやすく、表面実装に適している等の特質を備えていることから、電子機器の小型化、高機能化、低コスト化に欠かせないものとなっている。

15

この種の固体電解コンデンサにおいて、小型、大容量用途としては、一般に、アルミニウム等の弁作用金属からなる陽極箔と陰極箔をセパレータを介在させて巻回してコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子に駆動用電解液を含浸し、アルミニウム等の金属製ケースや合成樹脂製のケースにコンデンサ素子を収納し、密閉した構造を有している。なお、陽極材料としては、アルミニウムを初めとしてタンタル、ニオブ、チタン等が使用され、陰極材料には、陽極材料と同種の金属が用いられる。

20

ところで、電解コンデンサの静電容量を増大させるためには、陽極材料と共に陰極材料の静電容量を向上させることが重要である。電解コンデンサにおける各電極の静電容量は、電極表面に形成される絶縁膜の種類、厚さ及び電極の表面積等によって規定されるものであり、絶縁膜の誘電率を ϵ 、絶縁膜の厚さを t 、電

極の表面積をAとすると、静電容量Cは次式で表される。

$$C = \epsilon (A / t)$$

この式から明らかなように、静電容量の増大を図るためには、電極表面積の拡大、高誘電率を有する絶縁膜材料の選択、絶縁膜の薄膜化が有効である。

- 5 これらのうち、電極表面積の拡大を図るべく単純に大きな電極を用いることは、電解コンデンサの大型化を招くだけなので好ましくない。そのため、従来から、電極材料の基材であるアルミニウム箔の表面にエッチング処理を施して凹凸を形成することにより、実質的な表面積を拡大することが行われている。

- また、特開昭59-167009号には、上記エッチング処理に変わるものとして、金属蒸着の技術を利用することにより、基材表面に金属皮膜を形成してなる陰極材料が開示されている。この技術によれば、皮膜形成条件を選択することにより、皮膜表面に微細な凹凸を形成して表面積を拡大し、大きな静電容量を得ることができる。また、上記金属皮膜として、酸化物となった際に高い誘電率を示すTi等の金属を用いれば、陰極材料表面に形成される絶縁膜の誘電率を高めて、より大きな静電容量を得ることが示されている。
- 15

- さらに、本出願人が先に出願した特開平3-150825号には、電解コンデンサの静電容量が、陽極側の静電容量と陰極側の静電容量とが直列に接続された合成容量となることに鑑み、陰極側の静電容量値を高くするために、陰極用電極に用いられる高純度アルミニウム表面にチタンの窒化物からなる蒸着層を陰極アーク蒸着法によって形成する技術が示されている。
- 20

[解決すべき課題]

- しかしながら、上述したような従来の技術によって形成した陰極箔を用いた固体電解コンデンサには、以下に述べるような問題点があった。すなわち、従来の固体電解コンデンサにおいては、電解コンデンサの静電容量を高めるために、電極材料の基材であるアルミニウム箔の表面にエッチング処理を施しているが、エッチングが過大になるとアルミニウム箔表面の溶解が同時に進行し、却って面
- 25
- 率の増大を妨げることなどの理由から、エッチング技術による電極材料の静電容量の増大化には限界があった。

また、陰極箔の表面にチタンの窒化物からなる蒸着層を形成する技術にも問題

点があった。すなわち、従来、固体電解コンデンサの固体電解質には、主に硝酸マンガン⁵の熱分解により形成される二酸化マンガンが用いられていたが、この二酸化マンガンの形成工程で、200～300℃の熱処理を数回行わなければならないため、陰極箔の表面に形成された金属窒化物からなる皮膜の表面に酸化皮膜が形成され、そのため陰極箔の静電容量が低下し、ひいては電解コンデンサの静電容量を低下させる原因となっていた。さらに、この二酸化マンガンは導電率が比較的高いため、ESRの低減には限度があった。

[発明の目的]

本発明は、上述したような従来技術の問題点を解決するために提案されたものであり、その第1の目的は、容量出現率の向上を可能とした固体電解コンデンサ¹⁰及びその製造方法を提供することにある。また、第2の目的は、容量出現率の向上のみならず、ESRの低減を可能とした固体電解コンデンサ及びその製造方法を提供することにある。

15 発明の開示

本発明者は、上記課題を解決すべく、ESRの低減を図り、容量出現率を向上させることができる固体電解コンデンサ及びその製造方法について鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至ったものである。

すなわち、電解質層として導電性ポリマーあるいは二酸化鉛を用いた巻回型の²⁰固体電解コンデンサにおいて、陰極箔の表面に金属窒化物からなる皮膜を形成することによって、容量出現率を大幅に向上させることができることが判明したものである。

また、電解質層として導電性ポリマーあるいは二酸化鉛を用いた巻回型の固体電解コンデンサにおいて、陰極箔の表面に化成皮膜を形成し、さらにその上に蒸²⁵着法によって金属窒化物からなる皮膜を形成することによって、ESRの低減と容量出現率の向上が可能となることが判明したものである。

まず、本発明者は、電解質層として、近年着目されるようになった電導度が高く、誘電体皮膜との付着性の良い導電性ポリマーを用いた巻回型の固体電解コンデンサについて、種々の検討を行った。なお、この導電性ポリマーの代表例とし

ては、ポリエチレンジオキシチオフェン（以下、PEDTと記す）、ポリピロール、ポリアニリン、もしくはこれらの誘導体等が知られている。さらに、無機系の導電性化合物として知られている二酸化鉛を用いた巻回型の固体電解コンデンサについても、種々の検討を行った。

- 5 また、本発明者は、陰極箔の表面にTiNを蒸着形成し、この陰極箔を用いて後述する条件下でコンデンサを作成し、陰極箔のみの容量を測定したところ、その容量は無限大となった。すなわち、陰極箔の表面に蒸着形成したTiNと陰極箔金属が導通していることが判明した。

- 10 さらに、本発明者は、種々の化成電圧の下、陰極箔に化成皮膜を形成し、さらにその上にTiNを蒸着形成し、この陰極箔を用いて後述する条件下でコンデンサを作成し、陰極箔のみの容量を測定したところ、その容量は無限大となった。すなわち、化成皮膜の上に形成されたTiNが、陰極箔の表面に形成された化成皮膜の一部を除去し、TiNと陰極箔金属が導通していることが判明した。

- 15 ところで、電解コンデンサの静電容量Cが、陽極側の静電容量Caと陰極側の静電容量Ccとが直列に接続された合成容量となることは、次式により表される。

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_a} + \frac{1}{C_c}$$

20
$$\therefore C = \frac{C_a \cdot C_c}{C_a + C_c} = C_a \cdot \frac{1}{\frac{C_a}{C_c} + 1}$$

- 25 上式より明らかなように、Ccが値を持つ（陰極箔が容量を持つ）限り、コンデンサの容量Cは陽極側の静電容量Caより小さくなる。言い換えれば、本発明のように陰極箔表面に蒸着したTiNと陰極箔金属とが導通して陰極箔の容量Ccが無限大となった場合には、陰極箔の容量成分がなくなり、陽極箔と陰極箔の直列接続の合成容量であるコンデンサの容量Cは陽極側の静電容量Caと等しくな
- って、最大となる。

5 なお、金属窒化物としては、表面に酸化皮膜が形成されにくい、TiN、ZrN、TaN、NbN等を用いることができる。また、陰極の表面に形成する皮膜は金属窒化物に限らず、皮膜を形成することができ、且つ酸化することの少ない導電性材料であれば他の材質でも良い。例えば、Ti、Zr、Ta、Nb等を用

5 いることができる。

また、非金属からなる陰極に金属窒化物からなる皮膜を形成する方法としては、形成される皮膜の強度、陰極との密着性、成膜条件の制御等を考慮すると、蒸着法が好ましく、なかでも、陰極アークプラズマ蒸着法がより好ましい。

10 この陰極アークプラズマ蒸着法の適用条件は以下の通りである。すなわち、電流値は80～300A、電圧値は15～20Vである。なお、金属窒化物の場合は、非金属からなる陰極を200～450℃に加熱し、窒素を含む全圧が $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4}$ Torrの雰囲気で行う。

15 また、陰極箔の表面に化成皮膜を形成するために印加する化成電圧は、10V以下であることが望ましい。その理由は、化成電圧が10V以上であると、陰極箔の表面に形成される化成皮膜の厚みが増して陰極箔の静電容量が減少し、陽極箔と陰極箔の合成容量であるコンデンサの容量が減少するからである。

さらに、陰極箔の化成液としては、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二アンモニウム等のリン酸系の化成液、ホウ酸アンモニウム等のホウ酸系の化成液、アジピン酸アンモニウム等のアジピン酸系の化成液等を用いることができるが、

20 なかでもリン酸二水素アンモニウムを用いることが望ましい。なお、リン酸二水素アンモニウムの水溶液の濃度は、0.005～3%が適している。

また、上述したように、導電性ポリマーとしては、コンデンサの作成過程において高温処理を必要としないPEDT、ポリピロール、ポリアニリン、もしくはこれらの誘導体等を用いることができるが、なかでも、小型大容量の巻回型コン

25 デンサにおいては、100℃前後で重合を行うことができ、コンデンサの製造過程において温度管理等が容易で、耐熱性に優れ、単位容積当たりの静電容量が最も大きいPEDTを用いることが望ましい。

[固体電解質として導電性ポリマーを用いた場合]

続いて、電解質層として導電性ポリマーを用いた巻回型の固体電解コンデンサの第1の製造方法について説明する。なお、この第1の製造方法は、上記本発明の第1の目的を達成することができる製造方法である。

すなわち、陰極箔としては、エッチングしたアルミニウム箔にTiN膜を陰極
5 アークプラズマ蒸着法により形成したものを用いる。なお、陰極アークプラズマ蒸着法の条件は、窒素雰囲気中でTiターゲットを用い、弁金属からなる陰極を200～450℃に加熱し、窒素を含む全圧が $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4}$ Torr、80～300 A、15～20 Vで行う。また、陽極箔としては、エッチングしたアルミニウム箔の表面に、従来から用いられている方法で化成処理を施して誘電
10 体皮膜を形成したものを用いる。この陽極箔を陰極箔及びセパレータと共に巻回してコンデンサ素子を形成し、エチレンジオキシチオフェン（以下、EDTと記す）をコンデンサ素子に含浸し、さらに40～60%のパラトルエンスルホン酸第二鉄のブタノール溶液を含浸して、20～180℃、30分以上加熱する。その後、コンデンサ素子の表面を樹脂で被覆し、エージングを行う。

15 続いて、電解質層として導電性ポリマーを用いた巻回型の固体電解コンデンサの第2の製造方法について説明する。なお、この第2の製造方法は、上記本発明の第2の目的を達成することができる製造方法である。

すなわち、陰極箔としては、エッチングしたアルミニウム箔を、10 V以下で、0.005～3%のリン酸二水素アンモニウムの水溶液で化成し、さらにその表
20 面にTiN膜を陰極アークプラズマ蒸着法により形成したものを用いる。なお、陰極アークプラズマ蒸着法の条件は、窒素雰囲気中でTiターゲットを用い、弁金属からなる陰極を200～450℃に加熱し、窒素を含む全圧が $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4}$ Torr、80～300 A、15～20 Vで行う。また、陽極箔としては、エッチングしたアルミニウム箔の表面に、従来から用いられている方法で化成処理を施して誘電体皮膜を形成したものを用いる。この陽極箔を陰極箔及び
25 セパレータと共に巻回してコンデンサ素子を形成し、EDTをコンデンサ素子に含浸し、さらに40～60%のパラトルエンスルホン酸第二鉄のブタノール溶液を含浸して、20～180℃、30分以上加熱する。その後、コンデンサ素子の表面を樹脂で被覆し、エージングを行う。

ここで、コンデンサ素子に含浸するEDTとしてはEDTモノマーを用いることができるが、EDTと揮発性溶媒とを1:1~1:3の体積比で混合したモノマー溶液を用いることもできる。

5 また、揮発性溶媒としては、ペンタン等の炭化水素類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ギ酸エチル等のエステル類、アセトン等のケトン類、メタノール等のアルコール類、アセトニトリル等の窒素化合物等を用いることができるが、なかでも、メタノール、エタノール、アセトン等が好ましい。

10 また、酸化剤としては、ブタノールに溶解したパラトルエンスルホン酸第二鉄を用いる。この場合、ブタノールとパラトルエンスルホン酸第二鉄の比率は任意で良いが、本発明においては40~60%溶液を用いている。なお、EDTと酸化剤の配合比は1:3~1:6の範囲が好適である。

[固体電解質として二酸化鉛を用いた場合]

15 また、上述した導電性ポリマーと同様に、低温で半導体層を形成することができる二酸化鉛を用いた巻回型の固体電解コンデンサについても種々の検討を行ったところ、導電性ポリマーからなる電解質層を備えた固体電解コンデンサと同様に、耐電圧特性、漏れ電流特性等が良好で、ESRの低減が可能で、高い容量出現率が得られることが判明した。

20 この二酸化鉛は、高電導性の半導体層を形成するので、低ESR特性を有する固体電解コンデンサを形成することができる。また、二酸化鉛を用いた半導体層は、酢酸鉛を過硫酸アンモニウム等の酸化剤で常温で酸化して形成することができるので、高温で形成する二酸化マンガンの場合に比べて陽極酸化皮膜の損傷が少ないため、耐電圧特性、漏れ電流特性等が良好で、導電性ポリマーと同等の特性を得ることができると考えられる。

25 ただし、二酸化鉛は、上記PEDTに比較すると、陽極箔の化成電圧に対して定格電圧が低いという欠点がある。したがって、PEDTと同じ定格電圧にするためには、陽極箔の化成電圧を高くしなければならず、その分、陽極箔の化成皮膜の厚みが大きくなり、陽極箔の静電容量が小さくなるため、陽極箔の静電容量と陰極箔の静電容量の合成容量であるコンデンサの静電容量は小さくなる。

続いて、電解質層として二酸化鉛を用いた巻回型の固体電解コンデンサの第1の製造方法について説明する。なお、この第1の製造方法は、上記本発明の第1の目的を達成することができる製造方法である。

- すなわち、陰極箔としては、エッチングしたアルミニウム箔にTiN膜を陰極
- 5 アークプラズマ蒸着法により形成したものを用いる。なお、陰極アークプラズマ蒸着法の条件は、窒素雰囲気中でTiターゲットを用い、弁金属からなる陰極を200～450℃に加熱し、窒素を含む全圧が $1 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4}$ Torr、80～300 A、15～20 Vで行う。また、陽極箔としては、エッチングしたアルミニウム箔の表面に、従来から用いられている方法で化成処理を施して誘電
- 10 体皮膜を形成したものを用いる。この陽極箔を陰極箔及びセパレータと共に巻回してコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子を、0.05モル/リットル～飽和溶解度を与える濃度までの範囲の酢酸鉛水溶液に浸漬し、ここに、酢酸鉛1モルに対して0.1～5モルまでの範囲の過硫酸アンモニウム水溶液を加え、室温で30分～2時間放置して、誘電体層上に二酸化鉛層を形成する。次いで、
- 15 コンデンサ素子を水洗、乾燥した後、樹脂封止して、固体電解コンデンサを形成する。

続いて、電解質層として二酸化鉛を用いた巻回型の固体電解コンデンサの第2の製造方法について説明する。なお、この第2の製造方法は、上記本発明の第2の目的を達成することができる製造方法である。

- 20 すなわち、陰極箔としては、エッチングしたアルミニウム箔を、10 V以下で、0.005～3%のリン酸二水素アンモニウムの水溶液で化成し、さらにその表面にTiN膜を陰極アークプラズマ蒸着法により形成したものを用いる。なお、陰極アークプラズマ蒸着法の条件は、窒素雰囲気中でTiターゲットを用い、弁金属からなる陰極を200～450℃に加熱し、窒素を含む全圧が $1 \times 10^{-1} \sim$
- 25 1×10^{-4} Torr、80～300 A、15～20 Vで行う。また、陽極箔としては、エッチングしたアルミニウム箔の表面に、従来から用いられている方法で化成処理を施して誘電体皮膜を形成したものを用いる。この陽極箔を陰極箔及びセパレータと共に巻回してコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子を、0.05モル/リットル～飽和溶解度を与える濃度までの範囲の酢酸鉛水溶液に浸漬

し、ここに、酢酸鉛 1 モルに対して 0.1 ~ 5 モルまでの範囲の過硫酸アンモニウム水溶液を加え、室温で 30 分 ~ 2 時間放置して、誘電体層上に二酸化鉛層を形成する。次いで、コンデンサ素子を水洗、乾燥した後、樹脂封止して、固体電解コンデンサを形成する。

- 5 なお、通常の電解液を用いる電解コンデンサに本発明に係る陰極箔を用いても、電解液と陰極箔の界面に電気二重層コンデンサが形成されて容量成分となるので、陰極箔の容量がゼロになることはなく、本発明のような最大の容量を得ることはできない。

10 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例に基づいて本発明をさらに詳細に説明する。

[1. 第 1 実施形態]

- 本実施形態は、電解質層として導電性ポリマーを用いた巻回型の固体電解コンデンサに関するものである。なお、本発明に係る表面に金属窒化物からなる皮膜を形成した陰極箔は、以下の実施例 1 のように作成した。また、従来例 1 として従来の陰極箔を用いた。
- 15

(実施例 1)

- 高純度のアルミニウム箔（純度 99%、厚さ 50 μm ）を 4 mm \times 30 mm に切断したものを被処理材として使用し、エッチング処理後、TiN 膜を陰極アークプラズマ蒸着法により形成した。なお、陰極アークプラズマ蒸着法の条件は、窒素雰囲気中で Ti ターゲットを用い、高純度のアルミニウム箔を 200 $^{\circ}\text{C}$ に加熱し、 5×10^{-3} Torr、300 A、20 V で行った。そして、この陰極箔を陽極箔及びセパレータと共に巻回して、素子形状が 4 ϕ \times 7 L のコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子に EDT モノマーを含浸し、さらに酸化剤溶液として 45% のパトリスルホン酸第二鉄のブタノール溶液を含浸して、100 $^{\circ}\text{C}$ 、1 時間加熱した。その後、コンデンサ素子の表面を樹脂で被覆し、エージングを行って、固体電解コンデンサを形成した。なお、この固体電解コンデンサの定格電圧は 6.3 WV、定格容量は 33 μF である。
- 20
- 25

(従来例 1)

被処理材には実施例 1 と同じものを用い、表面に金属窒化物からなる皮膜を形成していないものを陰極箔として用いた。そして、この陰極箔を用い、実施例 1 と同様にして固体電解コンデンサを形成した。

[比較結果]

- 5 上記の方法により得られた実施例 1 と従来例 1 の固体電解コンデンサの電気的特性を第 1 表に示す。

第 1 表

	陰極箔	Cap (μ F)	$\tan \delta$ (120Hz)	ESR(m Ω) (100kHz)
10 従来例 1	従来の陰極箔	30.2	0.120	49
実施例 1	TiN を蒸着	47.8	0.027	47

15

第 1 表から明らかなように、表面に金属窒化物からなる皮膜を形成していない陰極箔を用いた従来例 1 においては、静電容量 (Cap) が “30.2” と低く、 $\tan \delta$ は “0.120” と高かった。これに対して、実施例 1 においては、Cap は “47.8” と従来例 1 の約 1.6 倍の値を示し、 $\tan \delta$ は “0.027” と従来例 1 の約 22.5% に低下した。なお、等価直列抵抗 (ESR) はそれぞれ “49” “47” であり、大きな差は見られなかった。

20 このように、実施例 1 において、Cap が従来例 1 の約 1.6 倍となったのは、陰極箔の表面に金属窒化物からなる皮膜を形成したことにより、陰極箔と金属窒化物とが導通し、陰極箔部分の容量が無限大となった結果、陰極箔の容量成分がなくなり、陽極箔と陰極箔の直列接続の合成容量であるコンデンサの容量が最大
25 となったためと考えられる。

また、実施例 1 において、 $\tan \delta$ が従来例 1 の約 22.5% に低下したのは、コンデンサの作成過程において高温処理を施していないため、陰極箔の表面に蒸着された金属窒化物の表面に酸化皮膜が形成されず、この酸化皮膜の誘電損失分

がなくなるためであると考えられる。

このように、その表面に金属窒化物からなる皮膜を形成した陰極箔を用いた固体電解コンデンサにおいては、容量出現率を大幅に向上することができることが明らかとなった。

- 5 なお、本発明者は、陰極箔にTiNを蒸着し、固体電解質として二酸化マンガンを
用いた固体電解コンデンサにおいては、熱処理工程のあとで静電容量が低下
することを確認している。

[2. 第2実施形態]

- 10 本実施形態は、電解質層として二酸化鉛を用いた巻回型の固体電解コンデンサ
に関するものである。なお、本発明に係る表面に金属窒化物からなる皮膜を形成
した陰極箔は、以下の実施例2のように作成した。また、従来例2として従来の
陰極箔を用いた。

(実施例2)

- 15 高純度のアルミニウム箔（純度99%、厚さ50 μ m）を4mm \times 30mmに
切断したものを被処理材として使用し、エッチング処理後、TiN膜を陰極アー
クプラズマ蒸着法により形成した。なお、陰極アークプラズマ蒸着法の条件は、
窒素雰囲気中でTiターゲットを用い、高純度のアルミニウム箔を200 $^{\circ}$ Cに加
熱し、 5×10^{-3} Torr、300A、20Vで行った。そして、この陰極箔を
20 陽極箔及びセパレータと共に巻回して、素子形状が4 ϕ \times 7Lのコンデンサ素子
を形成した。このコンデンサ素子を、3モル／リットルの酢酸鉛水溶液に浸漬し、
ここに、同量の3モル／リットルの過硫酸アンモニウム水溶液を加え、室温で1
時間放置した。次いで、このコンデンサ素子を水洗、乾燥した後、実施例1と同
様に、定格電圧6.3WV、定格容量22 μ Fの固体電解コンデンサを形成
25 した。

なお、実施例2では、PEDTを用いた実施例1に比べて、定格容量が22 μ Fと小さくなっているが、その理由は以下の通りである。すなわち、二酸化鉛はPEDTに比べて、陽極箔の化成電圧に対してコンデンサの定格電圧が低くなる。したがって、同じ定格電圧であると、二酸化鉛の場合は陽極箔の化成電圧を高く

しなければならない。そのため、陽極箔の厚みが大きくなって、陽極箔の静電容量が小さくなり、陽極箔の静電容量と陰極箔の静電容量の合成容量であるコンデンサの静電容量は小さくなる。

(従来例 2)

- 5 被処理材には実施例 2 と同じものを用い、表面に金属窒化物からなる皮膜を形成していないものを陰極箔として用いた。そして、この陰極箔を用い、実施例 2 と同様にして固体電解コンデンサを形成した。

[比較結果]

- 上記の方法により得られた実施例 2 と従来例 2 の固体電解コンデンサの電気的
10 特性を第 2 表に示す。

第 2 表

	陰極箔	Cap (μ F)	$\tan \delta$ (120Hz)	ESR(m Ω) (100kHz)
15 従来例 2	従来の陰極箔	22. 1	0. 132	159
実施例 2	T i N を蒸着	25. 2	0. 042	156

- 20 第 2 表から明らかなように、表面に金属窒化物からなる皮膜を形成していない陰極箔を用いた従来例 2 においては、静電容量 (C a p) が “2 2. 1” と低く、 $\tan \delta$ は “0. 1 3 2” と高かった。これに対して、実施例 2 においては、C a p は “2 5. 2” と従来例 2 より約 1 4 % 上昇し、 $\tan \delta$ は “0. 0 4 2” と従来例 2 の約 3 0 % に低下した。なお、等価直列抵抗 (E S R) はそれぞれ “1
25 5 9” “1 5 6” であり、大きな差は見られなかった。

このように、実施例 2 において、C a p が従来例 2 の約 1. 1 4 倍となったのは、陰極箔の表面に金属窒化物からなる皮膜を形成したことにより、陰極箔と金属窒化物とが導通し、陰極箔部分の容量が無量大となった結果、陰極箔の容量成分がなくなり、陽極箔と陰極箔の直列接続の合成容量であるコンデンサの容量が

最大となったためと考えられる。

- 5 なお、実施例2において、静電容量の上昇率（約14%）が、PEDTを用いた実施例1における上昇率（約60%）に比べて小さいものとなっているのは、以下の理由によると考えられる。すなわち、上述したように、実施例2において
- 10 は、実施例1と同じ定格電圧にすると、陽極箔の化成電圧を高くしなければならないため、陽極箔の厚みが大きくなって陽極箔の静電容量が小さくなる。そのため、TiNを蒸着することによって陰極箔の静電容量が無限大になっても、陽極箔の静電容量と陰極箔の静電容量の合成容量であるコンデンサの静電容量に対する寄与が、PEDTを用いた実施例1より小さくなるためであると考えられる。
- 15 また、実施例2において、 $\tan \delta$ が従来例2の約30%に低下したのは、コンデンサの作成過程において高温処理を施していないため、陰極箔の表面に蒸着された金属窒化物の表面に酸化皮膜が形成されず、この酸化皮膜の誘電損失分がなくなるためであると考えられる。

- 15 このように、電解質として二酸化鉛を用いた場合にも、導電性ポリマーからなる電解質層を備えた固体電解コンデンサと同様に、耐電圧特性、漏れ電流特性等が良好で、高い容量出現率が得られることが判明した。

〔3. 第3実施形態〕

- 20 本実施形態は、電解質層として導電性ポリマーを用いた巻回型の固体電解コンデンサに関するものである。なお、本発明に係る表面に化成皮膜を形成し、さらにその上に金属窒化物からなる皮膜を形成した陰極箔は、以下の実施例3のように作成した。また、比較例3として、陰極表面に実施例3と同じ化成電圧で化成皮膜のみを形成した陰極箔を用い、従来例3として従来の陰極箔を用いた。

（実施例3）

- 25 高純度のアルミニウム箔（純度99%、厚さ50 μ m）を4mm \times 30mmに切断したものを被処理材として使用し、エッチング処理後、化成電圧2Vで0.15%のリン酸二水素アンモニウムの水溶液で化成し、さらにその表面にTiN膜を陰極アークプラズマ蒸着法により形成した。なお、陰極アークプラズマ蒸着法の条件は、窒素雰囲気中でTiターゲットを用い、高純度のアルミニウム箔を

200℃に加熱し、 5×10^{-3} Torr、300 A、20 Vで行った。そして、この陰極箔を陽極箔及びセパレータと共に巻回して、素子形状が $4 \phi \times 7 L$ のコンデンサ素子を形成し、このコンデンサ素子にEDTモノマーを含浸し、さらに酸化剤溶液として45%のパラトルエンスルホン酸第二鉄のブタノール溶液を含浸して、100℃、1時間加熱した。その後、コンデンサ素子の表面を樹脂で被覆し、エージングを行って、固体電解コンデンサを形成した。なお、この固体電解コンデンサの定格電圧は6.3 WV、定格容量は33 μ Fである。

(比較例3)

被処理材には実施例3と同じものを用い、エッチング処理後、化成電圧2 Vで0.15%のリン酸二水素アンモニウムの水溶液で化成して陰極箔を作成した。そして、この陰極箔を用い、実施例3と同様にして固体電解コンデンサを形成した。

(従来例3)

被処理材には実施例3と同じものを用い、表面に化成皮膜及び金属窒化物からなる皮膜を形成していないものを陰極箔として用いた。そして、この陰極箔を用い、実施例3と同様にして固体電解コンデンサを形成した。

[比較結果]

上記の方法により得られた実施例3、比較例3及び従来例3の固体電解コンデンサの電気的特性を第3表に示す。

第3表

	陰極箔	Cap (μ F)	$\tan \delta$ (120Hz)	ESR(m Ω) (100kHz)
従来例3	従来の陰極箔	30.2	0.120	49
比較例3	化成皮膜のみ (2V)	32.1	0.088	35
実施例3	化成皮膜(2V) +TiN	46.8	0.020	35

第3表から明らかなように、陰極箔の表面に化成皮膜及び金属窒化物からなる皮膜のいずれも形成していない陰極箔を用いた従来例3においては、静電容量(Cap)は“30.2”と低く、等価直列抵抗(ESR)は“49”、 $\tan \delta$ は“0.120”と高かった。

- 5 これに対して、実施例3においては、Capは“46.8”と従来例3の約1.55倍に上昇し、 $\tan \delta$ は“0.020”と従来例3の約16.7%に低下した。また、ESRは“35”と従来例3の約71.4%に低下した。

- 一方、陰極箔の表面に化成皮膜のみを形成した比較例3においては、Capは“32.1”と従来例3の約1.06倍に上昇し、 $\tan \delta$ は“0.088”と
10 従来例3の約73.3%に低下した。また、ESRは“35”と従来例3の約71.4%に低下した。

- このような結果が得られたのは、以下の理由によると考えられる。すなわち、実施例3においては、陰極箔表面に形成された化成皮膜の上に、蒸着法によって金属窒化物からなる皮膜が形成されており、この金属窒化物が陰極箔の表面に形成された化成皮膜の一部を除去して、金属窒化物と陰極箔金属とが導通する。
15 さらに、本実施形態においては、電解質として導電性ポリマーを用いているため、コンデンサの作成過程で高温処理をする必要がないので、金属窒化物の表面に酸化皮膜が形成されることはない。

- このように実施例3によれば、陰極箔表面に蒸着した金属窒化物と陰極箔金属とが導通して陰極箔の容量が無限大となり、陰極箔表面の容量成分がなくなり、
20 結果として、陽極箔と陰極箔の合成容量であるコンデンサの静電容量が、陽極箔のみの静電容量と等しくなって増大する。また、陰極箔の容量成分がなくなることによって、その誘電損失分もなくなるので、 $\tan \delta$ も低減する。

- さらに、陰極箔の表面に形成される金属窒化物は蒸着法によって形成されているので、エッチングを施した陰極箔表面の凹部の側面などには金属窒化物が形成
25 されることない。そのため、この部分では導電性ポリマーと陰極箔が直接接触することになるが、陰極箔の表面には予め化成皮膜が形成されているので、陰極箔と導電性ポリマーとの密着性が向上して、ESR及び $\tan \delta$ が低減したと考えられる。

一方、陰極箔の表面に化成皮膜のみを形成した比較例3においては、実施例3に比べてCapの上昇率は大きくないが、 $\tan \delta$ は従来例3の約73.3%に、また、ESRは従来例3の約71.4%に低下した。これは、陰極箔の表面に所定の化成電圧で化成皮膜を形成したことにより、陰極箔と導電性ポリマーとの密着性が向上して、ESR及び $\tan \delta$ が低減したと考えられる。

このように、表面に化成皮膜を形成し、さらにその上に金属窒化物からなる皮膜を形成した陰極箔を用いた固体電解コンデンサにおいては、ESR及び $\tan \delta$ を低減し、さらに容量出現率を大幅に向上することができることが明らかとなった。

[4. 第4実施形態]

本実施形態は、電解質層として二酸化鉛を用いた巻回型の固体電解コンデンサに関するものである。なお、本発明に係る表面に化成皮膜を形成し、さらにその上に金属窒化物からなる皮膜を形成した陰極箔は、以下の実施例4のように作成した。また、比較例4として、陰極表面に実施例4と同じ化成電圧で化成皮膜のみを形成した陰極箔を用い、従来例4として従来の陰極箔を用いた。

(実施例4)

高純度のアルミニウム箔（純度99%、厚さ50 μ m）を4mm \times 30mmに切断したものを被処理材として使用し、エッチング処理後、化成電圧2Vで0.

15 15%のリン酸二水素アンモニウムの水溶液で化成し、さらにその表面にTiN膜を陰極アークプラズマ蒸着法により形成した。なお、陰極アークプラズマ蒸着法の条件は、窒素雰囲気中でTiターゲットを用い、高純度のアルミニウム箔を200 $^{\circ}$ Cに加熱し、 5×10^{-3} Torr、300A、20Vで行った。そして、この陰極箔を陽極箔及びセパレータと共に巻回して、素子形状が4 ϕ \times 7Lのコンデンサ素子を形成した。このコンデンサ素子を、3モル/リットルの酢酸鉛水溶液に浸漬し、ここに、同量の3モル/リットルの過硫酸アンモニウム水溶液を加え、室温で1時間放置した。次いで、このコンデンサ素子を水洗、乾燥した後、実施例1と同様にして、定格電圧6.3WV、定格容量22 μ Fの固体電解コンデンサを形成した。

なお、実施例 4 では、P E D T を用いた実施例 3 に比べて、定格容量が $22 \mu\text{F}$ と小さくなっているが、その理由は以下の通りである。すなわち、二酸化鉛は P E D T に比べて、陽極箔の化成電圧に対してコンデンサの定格電圧が低くなる。したがって、同じ定格電圧であると、二酸化鉛の場合は陽極箔の化成電圧を高く
 5 しなければならない。そのため、陽極箔の厚みが大きくなって、陽極箔の静電容量が小さくなり、陽極箔の静電容量と陰極箔の静電容量の合成容量であるコンデンサの静電容量は小さくなる。

(比較例 4)

被処理材には実施例 4 と同じものを用い、エッチング処理後、化成電圧 2 V で
 10 0.15% のリン酸二水素アンモニウムの水溶液で化成して陰極箔を作成した。そして、この陰極箔を用い、実施例 4 と同様にして固体電解コンデンサを形成した。

(従来例 4)

被処理材には実施例 4 と同じものを用い、表面に化成皮膜及び金属窒化物から
 15 なる皮膜を形成していないものを陰極箔として用いた。そして、この陰極箔を用い、実施例 4 と同様にして固体電解コンデンサを形成した。

[比較結果]

上記の方法により得られた実施例 4、比較例 4 及び従来例 4 の固体電解コンデンサの電気的特性を第 4 表に示す。

20

第 4 表

	陰極箔	Cap (μF)	$\tan \delta$ (120Hz)	ESR($\text{m}\Omega$) (100kHz)
25 従来例 4	従来の陰極箔	22.0	0.129	157
比較例 4	化成皮膜のみ (2V)	23.1	0.092	138
実施例 4	化成皮膜 (2V) + T i N	24.9	0.033	136

第4表から明らかなように、陰極箔の表面に化成皮膜及び金属窒化物からなる皮膜のいずれも形成していない陰極箔を用いた従来例4においては、静電容量(Cap)は“22.0”と低く、等価直列抵抗(ESR)は“157”、tan δ は“0.129”と高かった。

- 5 これに対して、実施例4においては、Capは“24.9”と従来例2より約13%上昇し、tan δ は“0.033”と従来例4の約26%に低下した。また、ESRは“136”と従来例4の約87%に低下した。

- 10 一方、陰極箔の表面に化成皮膜のみを形成した比較例4においては、Capは“23.1”と従来例4より約5%上昇し、tan δ は“0.092”と従来例4の約71%に低下した。また、ESRは“138”と従来例4の約88%に低下した。

- 15 このような結果が得られたのは、以下の理由によると考えられる。すなわち、実施例4においては、陰極箔表面に形成された化成皮膜の上に、蒸着法によって金属窒化物からなる皮膜が形成されており、この金属窒化物が陰極箔の表面に形成された化成皮膜の一部を除去して、金属窒化物と陰極箔金属とが導通する。さらに、本実施形態においては、電解質として二酸化鉛を用いているため、コンデンサの作成過程で高温処理をする必要がないので、金属窒化物の表面に酸化皮膜が形成されることはない。

- 20 このように実施例4によれば、陰極箔表面に蒸着した金属窒化物と陰極箔金属とが導通して陰極箔の容量が無量大となり、陰極箔表面の容量成分がなくなり、結果として、陽極箔と陰極箔の合成容量であるコンデンサの静電容量が、陽極箔のみの静電容量と等しくなって増大する。また、陰極箔の容量成分がなくなることによって、その誘電損失分もなくなるので、tan δ も低減する。

- 25 さらに、陰極箔の表面に形成される金属窒化物は蒸着法によって形成されているので、エッチングを施した陰極箔表面の凹部の側面などには金属窒化物が形成されることない。そのため、この部分では二酸化鉛と陰極箔が直接接触することになるが、陰極箔の表面には予め化成皮膜が形成されているので、陰極箔と二酸化鉛との密着性が向上して、ESR及びtan δ が低減したと考えられる。

なお、実施例4において、静電容量の上昇率(約13%)が、PEDTを用い

た実施例3における上昇率（約55%）に比べて小さいものとなっているのは、以下の理由によると考えられる。すなわち、上述したように、実施例4においては、実施例3と同じ定格電圧にすると、陽極箔の化成電圧を高くしなければならないため、陽極箔の厚みが大きくなって陽極箔の静電容量が小さくなる。そのため、TiNを蒸着することによって陰極箔の静電容量が無限大になっても、陽極箔の静電容量と陰極箔の静電容量の合成容量であるコンデンサの静電容量に対する寄与が、PEDTを用いた実施例3より小さくなるためであると考えられる。

一方、陰極箔の表面に化成皮膜のみを形成した比較例4においては、実施例4に比べてCapの上昇率は大きくないが、tan δ は従来例4の約71.3%に、また、ESRは従来例4の約87.9%に低下した。これは、陰極箔の表面に所定の化成電圧で化成皮膜を形成したことにより、陰極箔と二酸化鉛との密着性が向上して、ESR及びtan δ が低減したと考えられる。

このように、表面に化成皮膜を形成し、さらにその上に金属窒化物からなる皮膜を形成した陰極箔を用いた固体電解コンデンサにおいては、電解質として二酸化鉛を用いた場合にも、導電性ポリマーからなる電解質層を備えた固体電解コンデンサと同様に、ESR及びtan δ を低減し、さらに容量出現率を大幅に向上することができることが明らかとなった。

産業上の利用可能性

以上説明したように、弁金属からなる陰極箔と表面に酸化皮膜を形成した弁金属からなる陽極箔とを、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、陰極箔と陽極箔の間に導電性ポリマーからなる電解質層を形成した固体電解コンデンサにおいて、陰極箔の表面に金属窒化物からなる皮膜を形成することにより、この金属窒化物からなる皮膜と陰極金属箔とが導通する。その結果、陰極箔の容量が無限大となった場合には、陰極箔の容量成分がなくなり、コンデンサの容量は陽極側の静電容量と等しくなって最大となるので、コンデンサの容量出現率を大幅に向上させることができる。

さらに、陰極箔と陽極箔の間に二酸化鉛からなる電解質層を形成した固体電解コンデンサにおいて、陰極箔の表面に金属窒化物からなる皮膜を形成することに

より、上記と同様に、金属窒化物からなる皮膜と陰極金属箔とが導通するので、コンデンサの容量出現率を大幅に向上させることができる。

- また、弁金属からなる陰極箔と表面に酸化皮膜を形成した弁金属からなる陽極箔とを、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、陰極箔と陽極箔
- 5 の間に導電性ポリマーからなる電解質層を形成した固体電解コンデンサにおいて、陰極箔の表面に化成皮膜を形成し、さらにその上に金属窒化物からなる皮膜を形成することにより、化成皮膜の上に形成された金属窒化物からなる皮膜が、陰極箔の表面に形成された化成皮膜の一部を除去し、この金属窒化物からなる皮膜と陰極金属箔とが導通する。その結果、陰極箔の容量が無限大となった場合には、
- 10 陰極箔の容量成分がなくなり、コンデンサの容量は陽極側の静電容量と等しくな
- って最大となるので、コンデンサの容量出現率を大幅に向上させることができる。

さらに、陰極箔の表面に所定の化成電圧で化成皮膜を形成したことにより、陰極箔と導電性ポリマーとの密着性が向上するので、ESRを低減することも可能となる。

- 15 また、陰極箔と陽極箔の間に二酸化鉛からなる電解質層を形成した固体電解コンデンサにおいて、陰極箔の表面に化成皮膜を形成し、さらにその上に金属窒化物からなる皮膜を形成することにより、上記と同様に、化成皮膜の上に形成された金属窒化物からなる皮膜が、陰極箔の表面に形成された化成皮膜の一部を除去し、この金属窒化物からなる皮膜と陰極金属箔とが導通するので、コンデンサの
- 20 容量出現率を大幅に向上させることができる。また、陰極箔の表面に所定の化成電圧で化成皮膜を形成したことにより、陰極箔と二酸化鉛との密着性が向上するので、ESRを低減することも可能となる。

請 求 の 範 囲

1. 非金属からなる陰極箔と表面に酸化皮膜を形成した非金属からなる陽極箔とを、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、前記陰極箔と陽極箔の間に導電性ポリマーからなる電解質層を形成した固体電解コンデンサにおいて、

前記陰極箔の表面に、金属窒化物からなる皮膜を形成したことを特徴とする固体電解コンデンサ。

2. 非金属からなる陰極箔と表面に酸化皮膜を形成した非金属からなる陽極箔とを、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、前記陰極箔と陽極箔の間に二酸化鉛からなる電解質層を形成した固体電解コンデンサにおいて、

前記陰極箔の表面に、金属窒化物からなる皮膜を形成したことを特徴とする固体電解コンデンサ。

3. 非金属からなる陰極箔と表面に酸化皮膜を形成した非金属からなる陽極箔とを、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、前記陰極箔と陽極箔の間に導電性ポリマーからなる電解質層を形成した固体電解コンデンサにおいて、

前記陰極箔の表面に化成皮膜を形成し、さらにその上に金属窒化物からなる皮膜を形成したことを特徴とする固体電解コンデンサ。

4. 非金属からなる陰極箔と表面に酸化皮膜を形成した非金属からなる陽極箔とを、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、前記陰極箔と陽極箔の間に二酸化鉛からなる電解質層を形成した固体電解コンデンサにおいて、

前記陰極箔の表面に化成皮膜を形成し、さらにその上に金属窒化物からなる皮膜を形成したことを特徴とする固体電解コンデンサ。

5. 前記導電性ポリマーが、ポリエチレンジオキシチオフエンであることを特徴とする請求の範囲第1項又は第3項記載の固体電解コンデンサ。

6. 前記非金属がアルミニウムであることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

7. 前記金属窒化物が、TiN、ZrN、Ta₂N、NbNのいずれかであるこ

とを特徴とする請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

8. 前記金属窒化物が、蒸着法によって形成されていることを特徴とする請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかに記載の固体電解コンデンサ。

5 9. 前記蒸着法が、陰極アークプラズマ蒸着法であることを特徴とする請求の範囲第8項に記載の固体電解コンデンサ。

10 10. 弁金属からなる陰極箔と表面に酸化皮膜を形成した弁金属からなる陽極箔を、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、前記陰極箔と陽極箔の間に導電性ポリマーからなる電解質層を形成する固体電解コンデンサの製造方法において、

前記陰極箔の表面に、金属窒化物からなる皮膜を形成することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

15 11. 弁金属からなる陰極箔と表面に酸化皮膜を形成した弁金属からなる陽極箔を、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、前記陰極箔と陽極箔の間に二酸化鉛からなる電解質層を形成する固体電解コンデンサの製造方法において、

前記陰極箔の表面に、金属窒化物からなる皮膜を形成することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

20 12. 弁金属からなる陰極箔と表面に酸化皮膜を形成した弁金属からなる陽極箔を、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、前記陰極箔と陽極箔の間に導電性ポリマーからなる電解質層を形成する固体電解コンデンサの製造方法において、

前記陰極箔の表面に化成皮膜を形成し、さらにその上に金属窒化物からなる皮膜を形成することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

25 13. 弁金属からなる陰極箔と表面に酸化皮膜を形成した弁金属からなる陽極箔を、セパレータを介して巻回してコンデンサ素子を形成し、前記陰極箔と陽極箔の間に二酸化鉛からなる電解質層を形成する固体電解コンデンサの製造方法において、

前記陰極箔の表面に化成皮膜を形成し、さらにその上に金属窒化物からなる皮

膜を形成することを特徴とする固体電解コンデンサの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/05323

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ H01G 9/025
H01G 9/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ H01G 9/025
H01G 9/04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 9-186054, A (Nippon Chemi-Con Corporation), 15 July, 1997 (15.07.97) (Family: none)	1, 2, 5-11
Y	JP, 9-293639, A (Nippon Chemi-Con Corporation), 11 November, 1997 (11.11.97) & US, 5914852, A & EP, 833352, A1	1, 5-10
Y	JP, 64-49213, A (SHOWA DENKO K.K.), 23 February, 1989 (23.02.89) (Family: none)	2, 5-9, 11
A	JP, 4-329620, A (Elna Co., Ltd.), 18 November, 1992 (18.11.92) (Family: none)	3, 4, 12, 13

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"B" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 December, 1999 (21.12.99)

Date of mailing of the international search report
11 January, 2000 (11.01.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H01G 9/025
H01G 9/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. H01G 9/025
H01G 9/04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-1999年
日本国実用新案登録公報 1996-1999年
日本国登録実用新案公報 1994-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 9-186054, A (日本ケミコン株式会社), 15. 7月. 1997 (15. 07. 97) (ファミリーなし)	1, 2, 5- 11
Y	JP, 9-293639, A (日本ケミコン株式会社), 11. 11月. 1997 (11. 11. 97) &US, 591485 2, A&EP, 833352, A1	1, 5-10
Y	JP, 64-49213, A (昭和電工株式会社), 23. 2 月. 1989 (23. 02. 89) (ファミリーなし)	2, 5-9, 11
A	JP, 4-329620, A (エルナー株式会社), 18. 11 月. 1992 (18. 11. 92) (ファミリーなし)	3, 4, 12, 13

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 12. 99

国際調査報告の発送日

11.01.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大沢 孝次

5R

7924

電話番号 03-3581-1101 内線 3520